ANALYSE CHIMIQUE FONDÉE SUR LES OBSERVATIONS DU SPECTRE;

PAR MM. G. KIRCHHOFF ET R. BUNSEN (1).

PREMIER MÉMOIRE.

On sait que beaucoup de substances introduites dans une flamme possèdent la propriété de déterminer dans le spectre de cette flamme des raies brillantes particulières. On peut fonder sur l'existence de ces raies une méthode d'analyse qualitative qui élargit considérablement le domaine des investigations chimiques et permet de résoudre des problèmes jusqu'ici inabordables. Nous nous bornerons dans ce Mémoire à appliquer cette méthode à la recherche des métaux alcalins et alcalino-terreux, et à faire ressortir sa valeur par une série d'exemples.

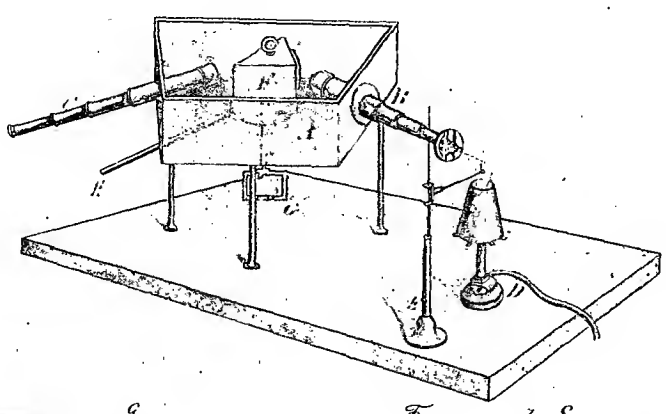
Les raies du spectre sont d'autant plus visibles, que la température de la flamme est plus élevée et son pouvoir éclairant moindre. La lampe à gaz, décrite par l'un de nous (2), fournit une flamme peu éclairante et d'une température très-élevée; elle se prête parfaitement à l'examen des raies brillantes que donnent certains corps.

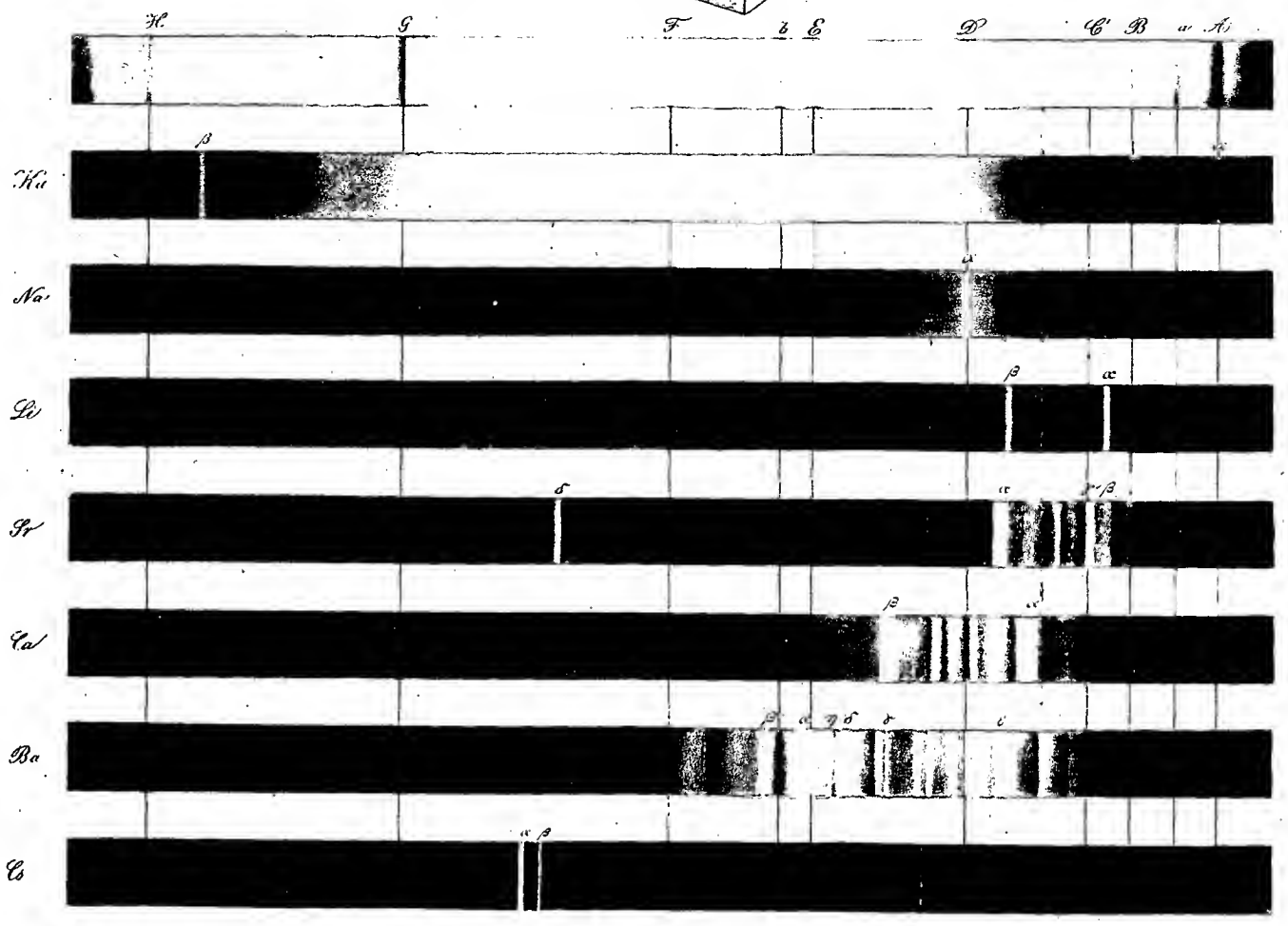
La *Pl. II* représente les spectres produits par cette flamme lorsqu'on y introduit les chlorures de potassium, de sodium, de lithium, de strontium, de calcium et de baryum, aussi purs que possible. On y a joint le spectre solaire, pour faciliter l'orientation.

La combinaison du potassium qui a servi à ces essais a été préparée par la calcination du chlorate de potasse, purifié d'abord par six ou huit cristallisations successives.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CX, p. 161.
(2) *Annales de Poggeadorff*, t. C, p 85.

Analyse chimique fondée sur les Observations du spectre, par M.M.G.Kirchhoff et R.Bunsen.





Le chlorure de sodium a été obtenu en traitant le carbonate de soude pur par l'acide chlorhydrique et soumettant ensuite le produit à un grand nombre de cristallisations répétées.

Le sel de lithium a été purifié par quatorze précipitations successives, au moyen du carbonate d'ammoniaque.

Pour préparer le chlorure de calcium, on a dissous un marbre aussi pur que possible dans l'acide chlorhydrique; cette solution a été précipitée, en deux fois, par du carbonate d'ammoniaque, et la seconde portion du carbonate de chaux ainsi obtenu a été seule transformée en nitrate de chaux; on a dissous ce sel à plusieurs reprises dans l'alcool absolu, puis, après avoir chassé l'alcool, on l'a précipité par le carbonate d'ammoniaque, et l'on a redissous le précipité dans l'acide chlorhydrique.

Pour se procurer du chlorure de baryum pur, on a trituré à plusieurs reprises le sel du commerce avec de l'alcool très-concentré et porté le tout à l'ébullition. Le résidu, débarrassé de l'alcool, a été dissous dans l'eau; une précipitation fractionnée par le carbonate d'ammoniaque a donné deux produits, dont le dernier seul a été redissous dans l'acide chlorhydrique. Le chlorure ainsi obtenu a enfin été soumis à des cristallisations répétées.

Enfin, pour obtenir le chlorure de strontium pur, on a soumis le sel du commerce à des cristallisations répétées dans l'alcool, puis on l'a précipité en deux fois par du carbonate d'ammoniaque; le carbonate de strontiane, obtenu en dernier, a été transformé en nitrate, qu'on a traité par de l'alcool bouillant pour le débarrasser des dernières traces de chaux.

Toutes ces purifications ont été faites, autant que possible, dans des vases de platine.

L'appareil dont nous nous sommes servis pour l'observation des raies du spectre, est représenté *Pl. II, fig.* 1. A est une caisse, noircie intérieurement, reposant sur trois

pieds, et dont la base est un trapèze. Les deux parois, correspondant aux côtés obliques du trapèze, font entre elles un angle de 58° environ, et portent les deux petites lunettes B et C. L'oculaire de la première est enlevé, et remplacé par un disque en laiton, muni d'une fente verticale qui se place au foyer de l'objectif. C'est devant cette fente que l'on dispose la lampe D, de manière que l'axe de la lunette rencontre le bord de la flamme. Un peu au-dessous de ce point de rencontre, se trouve maintenu par un support E un fil de platine, très-fin et recourbé en boucle; c'est dans cette boucle que l'on place la perle du chlorure à examiner, préalablement déshydraté. Entre les objectifs des deux lunettes se trouve un prisme de 60°. Ce prisme est supporté par un disque en laiton, mobile autour d'un axe vertical. Cet axe porte, à sa partie inférieure, un miroir G et au-dessus de celui-ci un bras H, servant à faire tourner le prisme et le miroir. En face de ce dernier se trouve disposée une lunette servant à lire les divisions d'une échelle horizontale, placée à une petite distance. En faisant tourner le prisme, on peut amener toutes les parties du spectre derrière le réticule vertical de la lunette C, et faire coïncider ainsi successivement toutes les raies du spectre avec le réticule. A chaque position du spectre correspond une division de l'échelle. Si le spectre est très-peu lumineux, on éclaire le fil de la lunette au moyen d'une lentille qui y projette la lumière d'une lampe, à travers une petite ouverture latérale, pratiquée dans le tube oculaire de la lunette C (1).

Nous avons comparé les spectres, représentés dans la *Pl. II*, et obtenus par les chlorures purs, avec ceux que

(1) Depuis la publication de ce premier Mémoire, MM. Kirchhoff et Bunsen ont fait construire par M. Steinheil, l'habile fabricant d'instruments d'optique de Munich, un appareil préférable pour les recherches à celui qui vient d'être décrit; on trouvera dans un prochain numéro de ces *Annales* la figure et la description du nouvel appareil. (L. GRANDEAU.)

donnent les bromures, iodures, hydrates, carbonates et sulfates correspondants, lorsqu'on les introduit dans les flammes suivantes :

La flamme du soufre,
» du sulfure de carbone,
» de l'alcool aqueux,
» non éclairante du gaz d'éclairage,
» de l'oxyde de carbone,
» de l'hydrogène,
» du gaz tonnant.

Il résulte de nos longues et minutieuses recherches, dont nous pensons devoir passer les détails sous silence, que la nature de la combinaison dans laquelle le métal est engagé, la diversité des phénomènes chimiques qui prennent naissance dans chaque flamme, et la différence énorme des températures produites par ces flammes, *n'exercent aucune influence sur la position des raies du spectre correspondant à chaque métal.*

Les considérations suivantes feront voir combien sont différentes les températures produites par les diverses flammes employées dans ces expériences.

La température d'une flamme est déterminée par l'équation

$$t = \frac{\Sigma g w}{\Sigma p s},$$

dans laquelle t représente la température que l'on veut déterminer, g le poids du corps qui se combine à l'oxygène dans l'acte de la combustion, w la température de combustion de ce corps, p le poids et s la chaleur spécifique de l'un des produits de la combustion.

Si l'on admet pour la température de combustion les

nombres suivants :

Soufre	2240 calories.
Sulfure de carbone	3400
Hydrogène	34462
Gaz des marais	13063
Elaïle	11640
Ditétryle	11529
Oxyde de carbone	2403

et pour la chaleur spécifique des produits de combustion sous pression constante, les nombres de M. Regnault :

Acide sulfureux	0,1553
Acide carbonique	0,2164
Azote	0,2440
Vapeur d'eau	0,4750

on trouve pour la température produite par les différentes flammes sur lesquelles nous avons opéré :

Flamme du soufre	2202° centigrades.
» du sulfure de carbone	2415
» du gaz d'éclairage	2350 (1)
» de l'oxyde de carbone	3042 (2)
» de l'hydrogène (dans l'air)	3259 (3)
» du gaz tonnant	8061 (4)

L'expérience a fait voir qu'une même combinaison donne un spectre d'autant plus intense, que la température de la flamme est plus élevée; et que de toutes les combinaisons d'un même métal, c'est la plus volatile qui, pour une *même* flamme, donne les raies les plus intenses.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 258.
(2) *Gasometrische Methode* von R. Bunsen, p. 254.
(3) *Gasometrische Methode* von R. Bunsen, p. 254.
(4) *Gasometrische Methode* von R. Bunsen, p. 254.

Pour nous assurer d'une manière certaine que chaque métal fait toujours apparaître les mêmes raies, nous avons comparé les spectres obtenus par la méthode citée plus haut, avec ceux que produit l'étincelle électrique éclatant entre des électrodes formés de ces différents métaux.

On a fixé à des fils fins de platine des fragments de potassium, de sodium, de lithium, de calcium et de strontium, et on les a enfermés deux à deux dans de petits tubes scellés hermétiquement, et laissant passer les fils de platine aux deux extrémités; l'espace resté libre entre les deux globules de chaque métal était de 1 à 2 millimètres. Chaque tube a été placé devant la fente de l'appareil et l'on a fait éclater, entre les deux fragments de métal, l'étincelle d'induction fournie par l'appareil de Ruhmkorff; on a pu alors comparer le spectre de cette étincelle avec celui de la flamme du gaz dans laquelle on a introduit le chlorure correspondant au métal renfermé dans le tube. La flamme était disposée en arrière du tube. En produisant des interruptions dans l'appareil d'induction, il était aisé de se convaincre, sans avoir recours à des mesures exactes, que les raies brillantes du spectre de la flamme se produisent sans changement de position dans le spectre de l'étincelle. Indépendamment des raies brillantes produites dans le spectre de la flamme, le spectre de l'étincelle en présenta plusieurs autres, résultant en partie de la présence de métaux étrangers contenus dans les électrodes, et en partie de la présence de l'azote qui remplissait les tubes après que l'oxygène s'était porté sur les électrodes (1).

---

(1) Dans une expérience faite sur des électrodes de strontium, nous avions substitué de l'hydrogène à l'azote renfermé dans le tube; bientôt l'étincelle se forma en arc lumineux, et les parois du tube se couvrirent d'une poussière grisâtre. En ouvrant le tube sous de l'huile de naphte, il se remplit de liquide. Par suite de la température énorme de l'étincelle, l'hydrogène avait sans doute réduit la petite quantité d'oxyde qui recouvrait la surface du métal et qu'on n'avait pu en séparer.

Il paraît donc hors de doute que les raies brillantes du spectre constituent un moyen infaillible pour reconnaître la présence des métaux alcalins et alcalino-terreux. Elles sont un réactif plus sûr et plus rapide que tout autre moyen analytique connu, pour déceler de très-petites quantités de ces corps.

Les spectres que nous avons reproduits sur notre planche se rapportent au cas où la largeur de la fente est telle, que l'on ne puisse distinguer parmi les raies obscures du spectre solaire que les plus apparentes; il faut en outre que le grossissement de la lunette soit faible (environ de 4), et la lumière peu intense. Telles sont les conditions qui nous paraissent les plus avantageuses, lorsque ces observations doivent servir à l'analyse chimique. L'aspect du spectre peut varier considérablement si l'on opère dans d'autres circonstances. Ainsi, si l'on augmente l'intensité du spectre, certaines raies, indiquées comme simples, se dédoublent en plusieurs autres; la raie du sodium, par exemple, se dédouble en deux. Si l'on augmente le pouvoir lumineux de la flamme, il peut se manifester de nouvelles raies, et les rapports d'intensité des premières peuvent changer. En général, sous cette influence, les raies les moins brillantes augmentent plus rapidement en intensité lumineuse que les raies plus brillantes, mais pas au point que l'intensité des premières surpasse celle des secondes. Les raies du lithium sont un exemple frappant de ce fait. Nous n'avons observé qu'une seule exception à cette règle, dans la raie $Ba\eta$ qui, avec une lumière faible est à peine visible, tandis que $Ba\gamma$ apparaît très-nettement, et devient beaucoup plus brillante que la première lorsqu'on augmente l'intensité de la source lumineuse. Ce fait nous paraît d'une grande importance : aussi comptons-nous le soumettre à de nouvelles recherches.

Nous allons maintenant nous occuper de l'influence de chaque métal sur le spectre, la connaissance de ces spectres

étant d'une grande importance pour la pratique; nous tâcherons en même temps de faire ressortir les avantages que l'analyse chimique peut tirer de l'étude de ces phénomènes.

Sodium.

De toutes les réactions du spectre, celle que présente le sodium est la plus sensible. La raie jaune Naα, la seule que ce métal fasse naître dans le spectre, correspond exactement à la raie D de Fraunhofer, et se distingue par des contours très-tranchés et un éclat extraordinaire. Si la température de la flamme est très-élevée, et la quantité de substance employée considérable, on remarque dans le voisinage de la raie les indices d'un spectre continu. Les raies déjà peu intenses en elles-mêmes, produites par d'autres substances, et tombant dans le voisinage de la raie du sodium, deviennent, dans ce cas, encore plus faibles et n'apparaissent très-souvent d'une manière distincte que lorsque celle-ci commence à disparaître.

La réaction du sodium est la plus nette, lorsque l'on emploie ce corps à l'état d'oxyde, de chlorure, de bromure ou d'iodure, ou encore à l'état de sulfate et de carbonate; cependant elle ne manque jamais avec le silicate, le borate, le phosphate et les autres sels de soude indécomposables par la chaleur.

Schwan (1) avait déjà appelé l'attention sur les quantités très-minimes de chlorure de sodium qui suffisent pour donner naissance à la raie caractéristique du sodium.

L'expérience suivante montre bien que jusqu'à présent la chimie ne peut, même de loin, mettre aucune réaction en parallèle avec celle du spectre, quant à la sensibilité. Nous avons fait détoner 3 milligrammes de chlorate de soude mélangés avec du suere de lait, dans l'endroit de

(1) *Annales de Poggendorff*, t. C, p. 311.

la salle le plus éloigné possible de l'appareil, tandis que nous observions le spectre de la flamme non éclairante d'une lampe à gaz; la pièce dans laquelle s'est faite l'expérience mesure environ 60 mètres cubes. Après quelques minutes, la flamme se colorant en jaune fauve présenta, avec une grande intensité, la raie caractéristique du sodium, et cette raie ne s'effaça complétement qu'après dix minutes. D'après la capacité de la salle et le poids du sel employé pour l'expérience, on trouve facilement que l'air de la salle ne contenait en suspension que $\frac{1}{20\,000\,000}$ de son poids de sodium. En considérant qu'une seconde suffit pour observer très-commodément la réaction et que pendant ce temps la flamme emploie 50 centimètres cubes ou $0^{gr},0647$ d'air, ne contenant que $\frac{1}{20\,000\,000}$ de milligramme de sel de soude, on peut calculer que l'œil perçoit très-distinctement la présence de moins de $\frac{1}{3\,000\,000}$ de milligramme du sel de soude. En présence d'une aussi grande sensibilité, on comprendra qu'il est rare que l'air atmosphérique, porté à une haute température, ne présente pas la réaction du sodium. La surface de la terre est plus qu'aux deux tiers couverte d'une solution de chlorure de sodium qui, par le choc incessant des vagues, produit continuellement de la poussière d'eau; les gouttelettes d'eau de mer répandues ainsi dans l'atmosphère abandonnent, par l'évaporation, une poussière très-ténue de chlorure de sodium qui constitue un élément de l'air variable quant à sa proportion, mais qui paraît rarement y faire défaut. Cette poussière est peut-être destinée à fournir, aux êtres d'organisation inférieure, les sels que les animaux supérieurs et les plantes enlèvent au sol. La présence du chlorure de sodium, que l'analyse spectrale décèle si facilement dans l'air, mérite encore à un autre point de vue de fixer l'attention. S'il existe, comme il n'est plus guère permis d'en douter, des influences catalytiques susceptibles de propager les infections miasmatiques, il serait possible qu'une substance jouissant de propriétés

antiseptiques, comme le sel marin, ne soit pas sans influence contraire quoique n'existant qu'en infiniment petites quantités. Il sera facile de reconnaître par des observations suivies et journalières, si les variations d'intensité de la raie Na α du spectre sont en relation avec l'apparition et la marche des maladies endémiques.

La sensibilité excessive de cette réaction explique suffisamment pourquoi tous les corps qui ont subi l'accès de l'air, pendant un certain temps, donnent naissance à la raie du sodium lorsqu'on les introduit dans la flamme de l'appareil et pourquoi l'on ne parvient que pour un très-petit nombre de substances à faire disparaître entièrement cette réaction, même après un grand nombre de cristallisations successives dans des vases de platine. Un fil de platine de la grosseur d'un cheveu, débarrassé par la calcination des dernières traces de sodium, présente de nouveau la réaction caractéristique de ce corps, après une exposition de quelques heures à l'air. La poussière qui se dépose dans les appartements produit le même effet au point qu'il suffit d'épousseter un livre, à quelques pas de l'appareil, pour faire immédiatement apparaître la raie Na α d'une manière très-intense.

Lithium.

Les combinaisons du lithium, réduites en vapeur, donnent naissance à deux raies très-tranchées, l'une jaune très-faible, Li β, l'autre rouge et brillante, Li α. Cette réaction surpasse aussi en sensibilité et en certitude toutes les réactions connues de l'analyse chimique ordinaire. Elle ne le cède un peu en sensibilité à celle de la sonde probablement que parce que l'œil perçoit les rayons jaunes plus facilement que les rayons rouges. La raie Li α est déjà très-visible lorsque l'on fait détoner un mélange de 9 milligrammes de carbonate de lithine avec du chlorate de potasse et un grand excès de sucre de lait. L'expérience s'est faite dans la même

pièce mesurant 60 mètres cubes ; en faisant un calcul semblable à celui qui a été donné pour le sodium, on trouve que l'œil saisit sûrement la présence de $\frac{9}{1000000}$ de milligramme de carbonate de lithine. $0^{gr},05$ du même sel ont fait persister la raie Li α pendant plus d'une heure.

Les combinaisons dans lesquelles le lithium se reconnaît le plus facilement sont l'oxyde, le chlorure, le bromure et l'iodure ; le carbonate, le sulfate et même le phosphate se prêtent presque aussi très-bien à ces essais. Les silicates à base de lithine, tels que la triphylline, le triphane, la pétalite, le lépidolite, par leur simple immersion dans la flamme, déterminent l'apparition de la raie Li α douée d'un éclat remarquable. On constate ainsi la présence de la lithine dans un grand nombre de feldspaths, par exemple dans l'orthose de Baveno. Quand on opère de cette manière, les raies ne sont visibles que pendant un instant, immédiatement après l'introduction du fragment dans la flamme. Par cette méthode on a trouvé de la lithine dans les micas d'Altenberg et de Penig, tandis qu'on n'en n'a pas constaté l'existence dans ceux de Miask, d'Aschaffenbourg, de Modum et du Bengale. En opérant comme il vient d'être dit, on ne peut pas constater la présence de la lithine dans les silicates qui n'en renferment que des traces ; il faut alors agir de la manière suivante : On fait digérer une petite quantité du silicate à essayer avec de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium, on évapore et l'on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique ; on évapore de nouveau, puis on reprend le résidu sec par de l'alcool absolu. La solution alcoolique, évaporée à siccité, laisse un résidu que l'on traite par une nouvelle quantité d'alcool ; cette dernière solution est enfin soumise à l'évaporation dans un verre de montre aussi plat que possible ; le résidu se laisse alors facilement racler avec un couteau ; on en garnit l'extrémité du fil de platine et on le porte dans la flamme. $\frac{1}{10}$ de milligramme de ce résidu suffit généralement pour

faire l'essai. Les combinaisons autres que les silicates, dans lesquelles on veut rechercher la lithine, sont simplement chauffées avec l'acide sulfurique, ou transformées, par tout autre moyen, en sulfates, puis traitées comme précédemment.

Ces expériences ont conduit à ce fait assez inattendu que la lithine est un des corps les plus généralement répandus dans la nature. C'est ainsi qu'en opérant sur 40 centimètres cubes d'eau de mer, recueillie sous 39° 14′ long. O. et 41° 41′ lat. N., on y a reconnu facilement la présence de ce corps. Les cendres des fucus poussés par le Golfstream sur les côtes d'Écosse en contiennent de même des traces très-appréciables. Toutes les variétés d'orthose et de quartz des granits de l'Oldenwald en renferment également. On a pu constater de même sa présence dans les eaux d'une source de la pente occidentale du Neckar, à Schlierbach près de Heidelberg, tandis que l'eau de notre laboratoire, ayant sa source dans le gré bigarré, n'en contient pas. Lorsque les eaux minérales contenant de la lithine, en renferment assez pour que, par les moyens analytiques ordinaires, on puisse, quoique difficilement, reconnaître sa présence dans 1 litre de liquide, il suffit souvent d'une seule goutte (1), introduite dans la flamme de l'appareil, pour faire apparaître la raie Liα. Nous avons trouvé de la lithine dans les cendres de tous les bois provenant de l'Oldenwald qui croissent sur un terrain granitique, ainsi que dans les potasses commerciales de Russie et autres. Les cendres de tabac, celles des feuilles et des sarments de vigne, celles des raisins (2), en contiennent également. Les cendres des céréales, recueillies à Waghaüsel, à Deidesheim et à Heidel-

(1) Lorsqu'il s'agit de faire l'expérience avec un liquide, on se sert d'un fil de platine, de l'épaisseur d'un crin de cheval, recourbé en anneau et aplati ensuite sous le marteau; si l'on verse sur cet anneau une goutte du liquide à essayer, il en reste toujours assez pour produire la réaction.

(2) Dans la fabrication industrielle de l'acide tartrique, il se concentre

berg, dans la plaine du Rhin et venant sur un terrain granitique, ainsi que le lait des bestiaux nourris avec ces céréales, contiennent aussi de la lithine (1).

Un mélange de sels volatils de soude et de lithine donne, en même temps que la réaction du sodium, la raie du lithium, sans que l'éclat et la netteté de cette dernière en soient sensiblement altérés. La raie rouge est encore perceptible lorsque la perle que l'on plonge dans la flamme ne contient que 1 millième de sel de lithine, alors que l'œil ne distingue dans la flamme elle-même que la coloration jaune que lui communique la soude. Par suite de la plus grande volatilité des sels de lithine, la raie produite par ce corps persiste moins longtemps que la raie du sodium : aussi lorsqu'on veut rechercher de faibles traces de lithine à côté de la soude, ne faut-il introduire la perle dans la flamme que lorsqu'on observe déjà le spectre, car on n'aperçoit souvent la lithine que pendant un instant dans les premiers produits qui se volatilisent.

L'analyse par le spectre peut être d'un très-grand secours, dans la préparation industrielle des combinaisons du lithium, pour le choix des matières premières, et peut donner des indications utiles pour la recherche de la méthode d'extraction la plus convenable. On reconnaît, par exemple, en volatilisant dans la flamme de l'appareil quelques gouttes d'eaux mères de différentes salines, et en observant le spectre, qu'un grand nombre d'entre elles sont une source de lithine abondante, mais jusqu'à présent ignorée. On peut aussi, dans le courant des opérations, soumettre à un examen rapide les produits secondaires et les eaux de lavage, et chercher, s'il y a lieu, une

---

assez de lithine dans les eaux mères pour qu'on parvienne à en extraire des quantités notables.

(1) M. le Dr Folwarczny est même parvenu à reconnaître, au moyen de la raie Li α, la présence de la lithine dans les cendres du sang et des muscles de l'homme.

méthode d'extraction préférable à celle dont on faisait usage (1).

Potassium.

Les combinaisons volatiles du potassium donnent naissance à un spectre continu, très-allongé, qui ne présente que deux raies caractéristiques : l'une, $K\alpha$, située dans la partie la plus éloignée du rouge et correspondant exactement à la raie obscure A du spectre solaire; l'autre, $K\beta$, dans le violet, à l'autre extrémité du spectre, et correspondant également à l'une des raies de Fraunhofer; il existe en outre une troisième raie, très-faible et peu caractéristique, correspondant à la raie B de Fraunhofer et ne se produisant que dans les flammes les plus intenses. La raie violette est assez faible, néanmoins elle se prête presque aussi bien que la raie rouge à la recherche du potassium. La position des deux raies, placées aux deux extrémités du spectre visibles dans le champ de l'appareil, rend la réaction peu sensible. Il a fallu pour la produire faire détoner environ 1 gramme de chlorate de potasse avec du sucre de lait; il s'ensuit que l'œil ne peut distinguer par ce moyen qu'environ $\frac{1}{1000}$ de milligramme de chlorate de potasse.

L'hydrate de potasse et tous les sels de potassium à acide volatil donnent, sans exception, cette réaction. Les silicates de potasse, et les autres sels à acide fixe, ne donnent ces raies que lorsqu'ils sont très-riches en potasse. Lorsque cette base n'y est contenue qu'en petite quantité, il faut faire fondre la perle d'essai avec un peu de carbonate de soude pour faire apparaître les raies caractéristiques du potassium. La présence de la soude n'empêche pas la réac-

(1) C'est ainsi qu'en perfectionnant la méthode généralement en usage, nous avons pu retirer de 4 litres environ d'une eau mère, qui par l'évaporation avec l'acide sulfurique ont laissé un résidu de $1^{kil},2$, une demi-once de carbonate de lithine, aussi pur que celui du commerce et dont la valeur est d'environ $\frac{1}{40}$ florins la livre (600 fr. le kilogramme). Nous avons constaté qu'un grand nombre d'autres eaux mères sont tout aussi riches en lithium.

tion du potassium, et n'en altère que fort peu la sensibilité. A l'aide de ces raies, on distingue facilement l'orthose, la sanidine, l'adulaire, de l'albite, de la labradorite, de l'oligoclase et de l'anorthite. Pour reconnaître des quantités très-minimes de potassium, il suffit de calciner légèrement le silicate, sur une lame de platine, avec un excès de fluorure d'ammonium, et d'introduire le résidu dans la flamme, à l'extrémité d'un fil de platine. En opérant ainsi, on trouve de la potasse dans presque tous les silicates. La présence de la lithine, aussi bien que celle de la soude, est sans influence sur l'observation des raies du potassium. Ainsi, en plaçant en face de la fente la cendre d'un cigare dans la flamme de l'appareil, on observe immédiatement avec la plus grande netteté la raie jaune du sodium et les deux raies rouges du potassium et du lithium; ce dernier métal manque rarement dans la cendre du tabac.

Strontium.

Les spectres des métaux alcalino-terreux sont beaucoup moins simples que ceux des métaux alcalins. Le spectre du strontium est surtout caractérisé par l'absence de raies vertes. On y distingue huit raies remarquables : six rouges, une orange et une bleue. La raie orange Srα est accolée à la raie du sodium, du côté du rouge. Les deux raies rouges Srβ, Srγ et la raie bleue Srδ sont les plus importantes sous le double rapport de la position et de l'intensité. Pour éprouver la sensibilité de la réaction, nous avons évaporé brusquement dans une capsule de platine une solution d'une quantité déterminée de chlorure de strontium et poussé la chaleur jusqu'à faire rougir la capsule. Le sel en décrépitant s'est divisé en particules microscopiques s'élevant dans l'air sous forme d'une vapeur blanche. En pesant ensuite la capsule avec le résidu, on a trouvé une perte de 77 milligrammes de chlorure de strontium; celui-ci se trouvait disséminé dans les 77000 grammes d'air de la salle. Après avoir agité l'air à l'aide d'un parapluie déployé

mis rapidement en mouvement, on a pu observer dans l'appareil les raies caractéristiques du strontium. Cette expérience fait voir que l'on peut constater la présence de $\frac{6}{100000}$ de milligramme de chlorure de strontium dans l'air.

Les combinaisons haloïdes du strontium sont celles qui donnent la réaction la plus nette, puis viennent dans l'ordre de sensibilité l'hydrate, le carbonate et le sulfate de strontiane. Les sels à acide fixe ne produisent les raies que difficilement, ou point du tout. Il faut alors humecter la perle avec de l'acide chlorhydrique, après toutefois l'avoir essayée seule. Lorsque la perle renferme de l'acide sulfurique, on commence par la chauffer dans la flamme de réduction, afin de transformer les sulfates en sulfures attaquables par l'acide chlorhydrique. Pour rechercher la strontiane en combinaison avec les acides phosphorique, silicique, borique ou autres acides indécomposables par la chaleur, la marche suivante est la plus convenable à suivre : on désagrége la substance avec du carbonate de soude, mais, au lieu d'effectuer cette opération dans un creuset de platine ordinaire, on se sert d'un fil de platine roulé en spirale conique. On rougit cette spirale et on la plonge dans du carbonate de soude sec et réduit en poudre fine; ce sel est d'ordinaire encore assez humide pour qu'il en adhère en une seule fois au fil de platine une quantité suffisante pour l'opération. La fusion de la masse s'opère beaucoup plus rapidement que dans un creuset ordinaire, la quantité de platine à chauffer étant beaucoup moins considérable et le sel à fondre se trouvant en contact immédiat avec la flamme. Quand le carbonate est en fusion, on y porte, à l'aide d'une petite cuiller en platine, quelques parcelles de la substance à essayer finement pulvérisée; après quelques minutes de chauffe, on laisse refroidir : il suffit alors d'un petit coup frappé à l'extrémité du cône pour en détacher le globule fondu; on le couvre d'un morceau de papier et on l'écrase sur une assiette, à l'aide d'une lame de couteau, de

manière à la réduire en poudre. Cette poudre est ensuite rassemblée avec soin et arrosée d'eau bouillante, que l'on décante après avoir rendu son contact complet avec la poudre en agitant l'assiette dans tous les sens. En répétant plusieurs fois cette dernière opération et chauffant l'assiette, on débarrasse le résidu des matières solubles qu'il contenait sans en perdre des quantités appréciables, la partie insoluble se déposant très-facilement ; l'opération réussit encore mieux si, au lieu d'eau pure, on emploie une solution de sel marin. Le résidu contient la strontiane à l'état de carbonate, et il suffit de quelques dixièmes de milligramme de ce sel humecté d'acide chlorhydrique pour produire des raies très-nettes. Il est possible en suivant cette méthode, qui a l'avantage de n'exiger aucun appareil et aucune opération de longue durée, d'effectuer une semblable analyse dans l'espace de quelques minutes.

La réaction du potassium et du sodium n'est nullement gênée par la présence de la strontiane. Les raies du lithium se distinguent aussi parfaitement à côté de celles des métaux précédents, pourvu cependant que la quantité de lithium ne soit pas trop faible relativement à celle du strontium. La raie Liα apparaît alors sous forme d'une ligne étroite très-tranchée, d'un rouge intense sur un fond d'un rouge plus pâle produit par la large raie Srβ.

Calcium.

Le spectre du calcium se distingue à première vue des précédents par une raie orangée, Caβ, très-intense, tout à fait caractéristique. Il y a en outre une raie, Caα, qui existe dans la partie verte du spectre beaucoup plus rapprochée de l'extrémité rouge du spectre que la raie jaune du sodium et la raie orange Srα du strontium ; cette seconde raie est tout aussi caractéristique que la première (1). En fai-

(1) Le calcium et ses composés donnent en outre une raie bleue, située

sant détoner un mélange de chlorure de calcium, de chlorate de potasse et de sucre de lait, on obtient une fumée blanche dans laquelle on détermine un spectre qui peut être comparé pour l'intensité à celui que donnent les vapeurs de chlorure de strontium. On a pu arriver ainsi aisément et à coup sûr à reconnaître la présence de $\frac{1}{100000}$ de milligramme de chlorure de calcium. Les combinaisons du calcium volatiles dans la flamme sont les seules qui donnent cette réaction, et celle-ci est d'autant plus nette, que la volatilité du sel est plus grande. Les chlorure, bromure et iodure de calcium se placent en première ligne pour le degré de sensibilité; le sulfate de chaux ne fait apparaître les raies que lorsqu'il a commencé à devenir alcalin; les raies sont alors très-brillantes et persistent pendant longtemps. Le carbonate de chaux ne donne de spectre intense que lorsque l'acide carbonique a disparu.

Les combinaisons de la chaux avec les acides fixes sont sans action sur le spectre de la flamme. Si la combinaison est attaquable par l'acide chlorhydrique, on peut donner naissance à la réaction en opérant de la manière suivante : On place dans la partie peu chaude de la flamme le fil de platine dans la boucle duquel on a introduit quelques milligrammes, ou seulement quelques dixièmes de milligramme de la substance finement pulvérisée, après l'avoir légèrement humectée; et l'on chauffe jusqu'à ce que la matière soit frittée, sans avoir fondu. Si l'on vient ensuite à laisser tomber une goutte d'acide chlorhydrique sur la perle, elle y adhère et on porte le tout dans la partie la plus

---

entre la raie bleue Srδ du strontium et la raie violette du potassium. Cette raie n'est pas figurée sur la planche, parce qu'elle ne se produit que dans des flammes intenses et n'est visible que lorsqu'on emploie le grand appareil, construit depuis la publication de ce Mémoire dans les *Annales de Poggendorff*. Elle est cependant très-visible à l'aide de cet appareil qui sera décrit dans un prochain cahier des *Annales*; il nous a paru utile de signaler l'existence de cette raie appartenant au spectre du calcium, parce qu'elle pourrait induire en erreur les chimistes qui se servent du nouvel appareil de MM. Kirchhoff et Bunsen. (L. Grandeau.)

chaude de la flamme en face de la fente de la lunette. L'acide chlorhydrique se volatilise sans entrer en ébullition par suite de l'état sphéroïdal qu'il affecte. Si pendant ce temps on regarde dans la lunette, on aperçoit, au moment où les dernières traces de liquide se volatilisent, le spectre brillant du calcium, qui n'est visible que pendant un instant lorsqu'il n'y a que de petites quantités de chaux, et qui persiste plus ou moins longtemps suivant que la substance en renferme plus ou moins.

Ce procédé n'est applicable qu'aux silicates qui sont attaquables par l'acide chlorhydrique; dans le cas contraire, on mélange quelques milligrammes de la substance à essayer aussi finement pulvérisée que possible avec environ 1 gramme de fluorure d'ammonium semi-liquide, on chauffe pour chasser l'excès de réactif, puis on porte le mélange au rouge; on humecte avec une ou deux gouttes d'acide sulfurique le résidu refroidi, et l'on chauffe à plusieurs reprises pour chasser l'excès d'acide. Les métaux se trouvent ainsi transformés en sulfates; on réunit ce résidu à l'aide de l'ongle ou d'une spatule, et au moyen du fil de platine on en introduit environ 1 milligramme dans la flamme de l'appareil. Si la substance renferme du potassium, du sodium et du lithium, on observe les raies de ces métaux simultanément ou successivement; s'il y a en outre du strontium et du calcium, on ne remarque ordinairement les raies caractéristiques de ces corps qu'après la volatilisation des trois premiers. Pour des quantités très-faibles de strontium ou de calcium, la réaction ne se produit pas; il suffit alors de chauffer la perle dans la flamme de réduction, de l'humecter d'acide chlorhydrique, et de la porter de nouveau dans la flamme.

Tous ces essais, qu'ils soient faits directement ou par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique, de l'acide fluorhydrique, du fluorure d'ammonium seul ou en présence des acides sulfurique et chlorhydrique, offrent aux minéralogistes et surtout aux géologues des caractères d'une grande

simplicité, permettant de déterminer sûrement à l'aide des plus petits fragments la nature des nombreux minéraux que présente l'écorce terrestre. Ils présentent surtout de grands avantages pour la détermination des silicates calcaires doubles, si nombreux et qui présentent entre eux tant d'analogie. Ces essais se font en outre très-rapidement et n'exigent que de très-petites quantités de substance, ce qui n'a pas lieu dans les procédés analytiques ordinaires. Quelques exemples feront ressortir les avantages de notre nouvelle méthode.

1. Une goutte d'eau de mer, évaporée à l'extrémité du fil de platine, présente une forte réaction de sodium, puis, après la volatilisation du sel marin, une faible réaction de calcium que l'on peut rendre instantanément très-intense en humectant le résidu avec de l'acide chlorhydrique. Si l'on traite quelques décigrammes de résidu d'eau de mer par de l'acide sulfurique, puis de l'alcool, comme il a été dit pour la recherche du lithium, on obtient facilement les raies caractéristiques du potassium et du lithium. La présence de la strontiane dans les eaux de la mer se démontre le plus facilement en opérant sur les inscrustations des chaudières des bâtiments à vapeur. On dissout ces inscrustations dans l'acide chlorhydrique, on filtre, on évapore à siccité; on reprend le résidu par la plus petite quantité possible d'alcool, la solution alcoolique filtrée, légèrement trouble, dépose après quelques jours un léger précipité coloré en jaune par du chlorure de fer; on recueille ce précipité et on le lave à l'alcool. En brûlant le petit filtre à l'extrémité d'un fil de platine, on obtient un spectre qui présente alors, indépendamment des raies du calcium, les raies très-intenses qui caractérisent le strontium.

2. Les eaux minérales présentent souvent directement les réactions propres au potassium, au sodium, au lithium, au calcium et au strontium. Introduit-on, par exemple, dans la flamme une goutte d'eau de Dürckheim ou de Kreutznach, on observe immédiatement les raies Na α, Li α,

Caα et Caβ. Si l'on emploie les eaux mères de ces eaux naturelles, ces mêmes raies apparaissent avec un très-grand éclat. A mesure que les chlorures de sodium et de lithium se volatilisent et que le chlorure de calcium devient plus basique, on voit apparaître les raies caractéristiques du strontium, d'abord faibles, qui se développent progressivement et finissent par acquérir toute leur intensité.

On fait donc en quelques instants, seulement à l'aide de l'œil et par l'évaporation d'une seule goutte de liquide, l'analyse complète d'un mélange de cinq corps.

3. Les cendres de cigare, humectées d'acide chlorhydrique et maintenues dans la flamme, font naître dans le spectre les raies Naα, Kα, Liα, Caα et Caβ.

4. Le verre à base de potasse des tubes à analyse donne avec ou sans acide chlorhydrique les raies Naα et Kα; traité par le fluorure d'ammonium, puis par l'acide sulfurique, il donne les raies Caα et Caβ, et des traces de la raie Liα.

5. L'orthose de Baveno, directement ou traité par l'acide chlorhydrique, ne donne que la raie Naα avec des traces des raies Kα et Liα; après avoir été traité par le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique, il donne d'une manière très-intense les raies Naα, Kα et la raie Liα un peu plus faible. Après la volatilisation des corps ainsi reconnus, et l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, on voit apparaître un instant, d'une manière à peine perceptible, les raies Caα et Caβ. Le résidu fritté qui adhère au fil de platine après ces observations présente avec le nitrate de cobalt la coloration bleue caractéristique de l'alumine; si l'on ajoute à cela la réaction connue de la silice, on voit que dans l'espace de quelques minutes on a pu constater dans l'orthose de Baveno la présence de la silice, de l'alumine, de la potasse avec des traces de soude, de chaux et de lithine, tandis qu'on a pu s'assurer en même temps de l'absence complète de la baryte et de la strontiane.

6. L'adulaire du Saint-Gothard se comporte comme

l'orthose, avec cette différence que la réaction de la chaux est très-faible et celle de la lithine tout à fait nulle.

7. La labradorite de Saint-Paul, placée directement dans la flamme, ne donne que la raie Naα; mais humectée avec de l'acide chlorhydrique, elle présente avec beaucoup d'éclat les raies Caα et Caβ; après l'avoir traitée par le fluorure d'ammonium, on remarque encore une faible raie Kα et des traces à peine visibles de la raie Liα.

8. La labradorite contenue dans la diorite orbiculaire de Corse s'est comportée de même, seulement la réaction du lithium manquait complétement.

9. La mosandrite de Brewig et la tscheffkinite de l'Oural, chauffées seules, n'ont donné que la réaction de la soude; traitées par l'acide chlorhydrique elles ont fourni en outre les raies Caα et Caβ.

10. Le mélinophane de Lamœ a donné directement la raie Naα; traité par l'acide chlorhydrique, il a donné de plus les raies Caα, Caβ et Liα.

11. La scheelite et le sphène, après un simple traitement par l'acide chlorhydrique, ont donné les raies du calcium avec beaucoup d'intensité.

12. Lorsque le strontium est en quantité très-faible relativement au calcium, on utilise avec avantage pour le reconnaître la raie Srδ. C'est ainsi que l'on peut constater facilement qu'un grand nombre de calcaires neptuniens renferment de petites quantités de strontiane. Les raies Naα, Kα et surtout Liα se produisent sans intermédiaire par l'exposition du calcaire dans la flamme. Après sa transformation en chlorure, on observe les mêmes raies, et en outre souvent la raie Srδ assez visible, mais seulement pendant quelques instants, après la volatilisation des autres chlorures, et un peu avant l'extinction des raies du calcium.

C'est en suivant cette marche que l'on a constaté la présence des raies Naα, Liα, Kα, Caα, Caβ et Srδ dans les

spectres produits par les calcaires suivants :

Calcaire silurien (1) de Kugelbad près de Prague,
Muschelkalk de Rohrbach près de Heidelberg,
Calcaire du lias de Malsch dans le grand-duché de Bade,
Craie d'Angleterre.

Les calcaires suivants ont seulement donné les raies Naα, Liα, Kα, Caα et Caβ avec absence complète de la raie bleue du strontium :

Marbre du terrain granitique d'Auerbach (2),
Marbre dévonien de Gerolstein, dans l'Eifel,
Calcaire carbonifère de Planitz en Saxe,
Calcaire compacte de Nordhausen, dans le Harz,
Calcaire jurassique de Streitberg en Franconie.

On peut se rendre compte, par ce peu d'exemples, de quel intérêt pourront être pour la géodésie des recherches plus étendues et plus approfondies sur les quantités de lithium, de potassium, de sodium et de strontium contenues dans les calcaires de différentes formations, et sur les relations qui existent entre la présence de ces corps et l'âge et l'étendue de ces calcaires; on arrivera peut-être ainsi à des résultats inattendus concernant la nature des mers et des bassins primitifs dans lesquels ces calcaires se sont formés.

Baryum.

Le spectre du baryum est le plus compliqué des spectres des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux. Il se

(1) Pour ce calcaire, la raie du lithium n'a pas pu être reconnue d'une manière positive; la raie Srδ, par contre, était très-nette.

(2) En suivant le procédé indiqué plus haut, on a pu retirer de 20 grammes de ce marbre assez de nitrate de strontiane pour produire dans le spectre les raies du strontium dans toute leur netteté. Nous n'avons pas recherché si les autres calcaires, traités de même, renferment aussi de la strontiane.

distingue de prime abord des spectres que nous venons d'étudier par deux raies vertes Baα et Baβ, plus intenses que toutes les autres raies du baryum et apparaissant, pour de faibles réactions, avant les autres pour ne disparaître qu'en dernier lieu. Baγ est moins sensible, mais doit cependant être considérée comme une raie caractéristique. Le spectre du baryum est relativement assez étendu, et cette circonstance est en grande partie cause de ce que les réactions du baryum sont beaucoup moins sensibles que celles des corps précédents. Un mélange de $0^{gr},3$ de chlorate de baryte avec du sucre de lait, brûlé dans la salle d'expériences, a fait apparaître dans le spectre de la flamme, la raie Baα pendant un temps très-long et d'une manière très-nette, après qu'on eut convenablement agité l'air de la salle à l'aide d'un parapluie déployé. On peut calculer par cette expérience, ainsi que cela a été fait pour les corps précédemment étudiés, que la réaction se produit avec une parfaite netteté par la présence d'environ $\frac{1}{1000}$ de milligramme de sel de baryum dans la flamme de l'appareil.

Le chlorure, le bromure, l'iodure et le fluorure de baryum, l'hydrate, le carbonate et le sulfate de baryte sont les combinaisons qui donnent la réaction du baryum de la manière la plus remarquable et peuvent être reconnus par leur seule immersion dans la flamme.

Les silicates à base de baryte, attaquables par l'acide chlorhydrique produisent la réaction, comme les silicates calcaires, lorsqu'on les introduit dans la flamme après les avoir humectés avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'harmotome barytique, par exemple, traitée de cette manière, donne naissance simultanément aux raies Caα et Caβ, et aux raies Baα et Baβ.

Les sels de baryte à acides indécomposables par la chaleur qui, soit seuls, soit en présence de l'acide chlorhydrique, sont sans action sur le spectre, doivent être traités par le carbonate de soude, en suivant le procédé indiqué

pour les sels de strontiane, de manière à opérer finalement sur du carbonate de baryte. Lorsque, comme il arrive souvent, le strontium, le calcium et le baryum sont réunis en quantités très-inégales, on dissout les carbonates résultant de la désagrégation dans une goutte d'acide nitrique et l'on évapore; on reprend ensuite le résidu par l'alcool, afin de dissoudre le sel de chaux. On n'a plus affaire qu'à un mélange de baryte et de strontiane; si ces deux corps ne sont pas en quantités trop disproportionnées, on les distingue facilement l'un et l'autre dans le spectre. Lorsqu'il s'agit de constater des traces de strontium ou de baryum, on transforme le résidu en chlorure en le calcinant avec du sel ammoniac; le chlorure de strontium peut alors facilement être enlevé par de l'alcool et se trouve dans un état de concentration suffisant pour être observé dans l'appareil. Lorsque dans une substance aucun des corps à déterminer ne se trouve en quantité trop minime, il est inutile de recourir aux séparations indiquées dans le cours de ces recherches, comme le prouve l'expérience suivante : Un mélange de chlorure de sodium, de potassium, de lithium, de calcium, de strontium, de barynm, ne contenant que $\frac{1}{10}$ de milligramme au plus de chacun de ces sels a été exposé dans la flamme de l'appareil et observé. La raie jaune du sodium Naα s'est fait remarquer en premier lieu, se détachant sur un spectre continu faible; à mesure que la raie Naα s'affaiblissait, on a pu observer, simultanément et dans toute leur netteté, la raie rouge si intense et si tranchée du lithium, la raie Kα moins brillante et située plus loin que la précédente de la raie du sodium et les deux raies du baryum Baα, Baβ avec leurs nuances particulières et leurs positions caractéristiques. Puis, à mesure que les chlorures de potassium, de lithium et de baryum se volatilisaient, leurs raies s'affaiblirent peu à peu, puis s'effacèrent complétement, dans l'ordre de leur apparition; en même temps les raies Caα, Caβ du calcium, Srα, Srβ, Srγ, Srδ du strontium se firent

jour comme à travers un nuage et apparurent avec leurs dimensions, leurs nuances et leurs positions respectives; elles persistèrent ainsi pendant longtemps, puis allèrent en s'affaiblissant, pour s'éteindre enfin complétement au bout d'un temps assez long.

L'absence de l'un ou l'autre de ces métaux dans le mélange est signalée immédiatement par l'absence même des raies qui lui sont propres.

Lorsque par des observations répétées on s'est rendu compte des particularités de chaque spectre, il n'est pas nécessaire pour distinguer les raies d'avoir recours à des mesures rigoureuses; leur couleur, leur position respective, leur forme, leur intensité et leur éclat particuliers, sont autant de caractères, qui suffisent, pour s'orienter, même à un observateur peu exercé. Ces caractères peuvent être comparés à ceux qui servent à reconnaître par l'aspect les précipités si différents obtenus à l'aide de nos réactifs ordinaires. Tandis qu'un précipité est caractérisé par la propriété qu'il a d'être gélatineux, pulvérulent, caillebotté, grenu ou cristallin, les raies du spectre se distinguent par la netteté ou la diffusion de leurs contours, leur plus ou moins d'étendue, et ainsi de suite. Et, aussi bien que l'on ne se sert dans l'analyse ordinaire que des précipités pouvant se former dans des liqueurs très-étendues, ne fait-on usage dans l'analyse par le spectre que des raies qui peuvent se produire avec les plus petites quantités de matière et qui n'exigent pas une température trop élevée.

Il existe donc un certain rapport d'analogie entre les caractères fournis par l'une et l'autre méthode. Mais, en ce qui concerne l'emploi des phénomènes de coloration comme caractère analytique, la méthode du spectre présente une particularité qui doit la faire préférer à toute

autre méthode connue. Parmi les précipités qui doivent servir de caractères chimiques, la plupart sont blancs, un petit nombre seulement sont colorés ; de plus leur coloration n'est pas constante et peut passer par les nuances les plus variées, suivant l'état de division du précipité. Il suffit souvent de la plus petite quantité d'une substance étrangère pour altérer la couleur au point de la rendre méconnaissable ; l'on ne peut donc regarder comme un caractère chimique certain les petites différences de nuance des précipités. Les couleurs des raies au contraire apparaissent intactes et leur pureté ne varie nullement avec la présence de matières étrangères. Les positions que ces raies occupent dans le spectre impliquent une propriété chimique capitale et d'une nature aussi immuable que le poids atomique lui-même, et se laissent par suite déterminer avec une exactitude presque mathématique. Il existe en outre une considération qui donne à la méthode d'analyse par le spectre une importance toute spéciale ; cette méthode en effet recule presque à l'infini les limites, auxquelles on avait dû jusqu'ici s'arrêter dans la connaissance des propriétés chimiques de la matière. Elle promet de conduire à des résultats précieux concernant la distribution des corps dans les différentes formations géologiques. Les quelques expériences citées dans ce Mémoire amènent déjà à ce résultat inattendu que le lithium et le strontium, en très-petites quantités, doivent avec le sodium et le potassium être comptés parmi les corps les plus répandus dans l'écorce terrestre.

L'analyse du spectre a aussi de l'importance à un autre point de vue. Elle pourra conduire à la découverte d'éléments encore inconnus. S'il existe en effet des corps disséminés en assez petites quantités dans la nature pour avoir échappé à nos moyens ordinaires d'analyse, on peut espérer les découvrir par la simple inspection du spectre. L'expérience nous a fourni l'occasion de confirmer cette

hypothèse. Nous appuyant sur des résultats positifs obtenus par l'observation du spectre, nous croyons pouvoir affirmer avec certitude, qu'outre le potassium, le sodium et le lithium, il existe un quatrième métal alcalin dont le spectre est tout aussi caractéristique et aussi simple que celui du lithium (1). Notre appareil n'indique pour ce métal que deux raies, l'une Csβ bleue et faible correspondant presque à celle de strontium Sr δ, et une seconde Csα, également bleue, placée un peu plus loin, vers l'extrémité violette du spectre et qui ne le cède en rien à la raie du lithium quant à l'intensité et à la netteté des contours.

Si d'une part, comme nous pensons l'avoir établi, l'analyse par le spectre nous fournit un moyen d'une grande simplicité pour reconnaître les plus petites traces des éléments disséminés dans les corps terrestres, elle ouvre d'un autre côté, aux investigations de la chimie, un champ jusqu'à présent inexploré, et dont les limites s'étendent même au delà de notre système solaire. Comme cette nouvelle méthode d'analyse n'exige que l'observation par la *vision* d'un gaz incandescent, on comprend facilement qu'elle doit être applicable à l'atmosphère du soleil et à celle des étoiles fixes; seulement elle subit une modification par suite de la lumière qu'émettent les noyaux de ces astres. Dans un Mémoire publié par l'un de nous et intitulé : *Relations entre le pouvoir absorbant et le pouvoir émissif des corps pour la chaleur et la lumière* (2), il a été démontré par des considérations théoriques que le spectre d'un gaz en com-

---

(1) Depuis la publication de leur premier Mémoire, MM. Kirchhoff et Bunsen ont confirmé l'existence de ce nouveau métal auquel ils ont donné le nom de *cæsium*, et dont le spectre est figuré sur la *Pl. II* en regard du symbole Cs. Ces savants ont, de plus, découvert un cinquième métal alcalin, le *rubidium*. L'étude des propriétés de ces métaux et de leurs composés fait l'objet d'un Mémoire spécial, dont nous donnerons très-prochainement la traduction dans ces *Annales*. (L. Grandeau.)

(2) Kirchhoff. *Voir* ces *Annales*, t. LXII, p. 160, 3e série.

bustion se trouve *renversé*, c'est-à-dire que les raies brillantes deviennent obscures, lorsqu'un foyer lumineux assez intense et donnant par lui-même un spectre continu se trouve placé en arrière de la flamme de ce gaz. On peut conclure de ce fait que le spectre solaire avec ses raies obscures n'est autre que le spectre renversé de l'atmosphère du soleil. Par conséquent, pour analyser l'atmosphère solaire il suffit de rechercher quels sont les corps qui, introduits dans une flamme, donnent des raies brillantes coïncidant avec les raies obscures du spectre solaire.

Les faits suivants sont mentionnés dans le Mémoire qui vient d'être cité, comme preuves expérimentales de la loi, déduite de la théorie, qui y est énoncée.

La raie rouge brillante produite par le chlorure de lithium dans le spectre de la flamme du gaz se transforme en raie obscure lorsque cette flamme est traversée par les rayons directs du soleil. Si l'on remplace le chlorure de lithium par du chlorure de sodium, on aperçoit dans le spectre solaire la double raie obscure D, avec une netteté inaccoutumée; cette raie coïncide avec la raie jaune du sodium.

Le spectre de la lumière de Drummond présente cette double raie obscure D lorsqu'on fait traverser à ses rayons la flamme de l'alcool faible dans laquelle on a introduit du chlorure de sodium (1).

(1) M. Stockes rapporte (*Phil. Mag.*, mars 1860) que déjà en 1849 M. Foucault a fait une expérience semblable. Il a remarqué, en examinant l'arc voltaïque éclatant entre deux pointes de charbon, que le spectre de cet arc présentait une raie brillante, coïncidant avec la raie obscure D du spectre solaire (*Institut*, 1849, p. 45), et que cette raie devenait obscure lorsque l'arc était traversé par les rayons du soleil ou de l'un des cônes incandescents de charbon. L'expérience mentionnée plus haut donne l'explication de ce phénomène intéressant observé il y a déjà onze ans par M. Foucault, et montre qu'il ne dépend pas de l'une des propriétés encore si énigmatiques à beaucoup d'égards de la lumière électrique, mais bien de la présence dans le charbon d'une combinaison de sodium qui par l'action du courant s'était réduite en vapeur incandescente.

Cette loi nous a paru présenter assez d'intérêt pour que nous ayons cherché à la confirmer encore par d'autres expériences.

Nous avons fait rougir dans une flamme un fil de platine assez fort, puis, au moyen d'un courant électrique, nous avons élevé sa température jusque vers son point de fusion. Ce fil a produit un spectre brillant, sans aucune trace de raies brillantes ou obscures. En introduisant alors entre ce fil incandescent et la fente de la lunette la flamme d'un alcool très-aqueux tenant du chlorure de sodium en dissolution, nous avons pu observer avec une grande netteté la double raie D.

On peut encore produire la raie D dans le spectre d'un fil de platine, rendu incandescent par la seule température d'une lampe, en interposant entre ce fil et la fente un verre à réactif, contenant de l'amalgame de sodium que l'on porte à l'ébullition. Cette expérience est importante en ce qu'elle fait voir que la vapeur de sodium exerce son action absorbante dans le même point du spectre à une température bien inférieure à celle qui produit l'incandescence de la vapeur de sodium aussi bien qu'aux températures les plus élevées que nous puissions produire ou qui se développent dans l'atmosphère solaire.

Nous avons pu renverser les raies brillantes du potassium, du strontium, du calcium et du baryum en employant les rayons solaires et des mélanges de chlorates et de sucre de lait. On a établi devant la fente de l'appareil une petite rigole en fer dans laquelle on a placé le mélange; la disposition adoptée était telle, que les rayons de soleil qui devaient pénétrer dans l'appareil fussent obligés de longer la rigole; on mettait le feu au mélange à l'aide d'un fil de métal rougi. La lunette d'observation était dirigée de telle sorte, que le point d'intersection de ses fils tombait sur la raie brillante du spectre dont on voulait prouver l'inversion. L'observateur devait concentrer toute son attention

sur le moment où se produisait l'explosion du mélange, et voir si à cet instant il se présentait une raie obscure dans la direction de l'intersection des fils; on a pu facilement constater ainsi l'inversion des raies Baα, Baβ et de la raie Kβ. Cette dernière coïncide avec une raie obscure du spectre solaire très-distincte, mais qui n'est pas indiquée par Fraunhofer. Cette raie apparaît beaucoup plus nettement au moment de la détonation que lorsqu'on observe directement le spectre. Pour bien voir, par ce procédé, l'inversion des raies brillantes du strontium, il faut avoir soin de dessécher très-soigneusement le chlorate de strontiane; une trace d'humidité produit au moment de la détonation une dispersion d'une partie du mélange qui remplit alors la flamme de manière à obscurcir la lumière solaire; dans ce cas on n'observe que le spectre *positif* du strontium.

Nous nous sommes bornés dans ce Mémoire à l'étude des spectres des métaux alcalins et alcalino-terreux, comme application à l'analyse des corps terrestres. Nous nous réservons d'étendre ces recherches si dignes d'intérêt à l'analyse des corps qui constituent notre planète et à l'examen de l'atmosphère des astres.

Heidelberg, avril 1860.

EXTRAIT D'UNE LETTRE DE M. KIRCHHOFF A M. ERDMANN (1).

Heidelberg, 6 août 1860.

..... Depuis l'envoi de mon Mémoire à l'Académie des Sciences de Berlin, je n'ai pas cessé de poursuivre mes recherches dans la même direction. J'avais énoncé la loi qu'une flamme absorbe précisément les rayons qu'elle émet elle-même; je ne reviendrai pas sur les preuves théoriques que j'ai données à l'appui de cette loi, ni sur les expériences que M. Bunsen et moi avons faites pour montrer que les raies brillantes du spectre d'une flamme peuvent servir à caractériser les métaux introduits dans cette

(1) *Journ. f. Prakt. Chemie*, t. LXXX, p. 483.

flamme; mon intention est de vous communiquer les résultats de mes recherches concernant l'analyse chimique de l'atmosphère solaire.

Le soleil a une atmosphère gazeuse, incandescente, et qui enveloppe un noyau dont la température est encore plus élevée. Si nous pouvions observer le spectre de cette atmosphère, nous y remarquerions les raies brillantes caractéristiques des métaux contenus dans ce milieu, et nous pourrions par elles déterminer la nature de ces métaux. Mais la lumière plus intense émise par le noyau solaire ne permet pas au spectre de cette atmosphère de se produire directement, elle agit sur lui en le *renversant*, d'après ce que j'ai exposé précédemment, c'est-à-dire que ses raies brillantes paraissent obscures. Nous ne voyons pas le spectre de l'atmosphère solaire lui-même, mais son image négative. Cette circonstance permet de déterminer avec la même certitude la nature des métaux contenus dans cette atmosphère; pour cela il suffit d'avoir une connaissance approfondie du spectre solaire et des spectres produits par chacun des différents métaux.

J'ai eu le bonheur de trouver, dans les ateliers d'instruments d'optique et d'astronomie de M. Steinheil, un appareil fournissant des spectres d'une intensité et d'une pureté auxquelles on n'était certainement pas encore parvenu. Cet appareil se compose essentiellement de quatre grands prismes de flintglass et de deux lunettes d'une perfection rare; il fait voir dans le spectre solaire des milliers de raies dans lesquelles il est aisé cependant de s'orienter grâce aux différences que présentent leur largeur, leur degré d'obscurité, et grâce aussi aux groupements variés qu'elles affectent. J'ai l'intention de reproduire graphiquement dans son entier ce spectre tel qu'on le voit dans l'appareil. Ce travail est terminé pour la partie la plus brillante du spectre, celle qui est comprise entre les raies D et F de Fraunhofer. Je suis parvenu, en donnant aux raies diverses

largeurs et des nuances plus ou moins foncées, à obtenir un dessin qui reproduit le spectre solaire avec tant de fidélité, qu'il est facile à l'inspection de ces deux spectres de reconnaître quelles sont les raies qui se correspondent.

Cet appareil fait voir le spectre d'une lumière artificielle avec la même intensité que le spectre solaire, lorsque le pouvoir éclairant de cette lumière est suffisant. La flamme ordinaire du gaz, dans laquelle on volatilise les combinaisons métalliques, ne suffit généralement pas; mais l'étincelle électrique donne avec la plus grande netteté le spectre du métal constituant les électrodes. Un grand appareil d'induction de Ruhmkorff me fournit des étincelles dont la succession est assez rapide pour permettre d'observer ce spectre aussi commodément que le spectre solaire.

Une disposition très-simple permet de comparer par une seule observation les spectres de deux sources lumineuses. Elle consiste à faire pénétrer par la moitié supérieure de la fente les rayons de l'une des deux sources lumineuses, tandis que la moitié inférieure livre passage aux rayons de l'autre source. Dans ce cas l'un des spectres vient se placer immédiatement au-dessous de l'autre et n'en est séparé que par une simple ligne obscure à peine perceptible. On peut s'assurer ainsi facilement et rigoureusement s'il y a coïncidence de certaines raies de l'un des spectres avec des raies du second. Je me suis assuré de cette manière que toutes les raies brillantes particulières au fer correspondent à des raies obscures du spectre solaire. Je n'ai pas eu à indiquer moins de soixante-dix raies obscures dans le spectre solaire, correspondant aux raies brillantes du spectre du fer; ces raies sont toutes situées dans l'espace que j'ai reproduit et qui se trouve placé entre les raies D et F; ces raies sont dues au fer existant dans l'atmosphère solaire. Angström n'a observé dans le spectre de l'étincelle électrique que trois raies brillantes du fer contenues dans les mêmes limites; M. Masson n'en a guère observé davantage;

M. van der Willigen de son côté dit que le fer ne fait apparaître dans le spectre de l'étincelle électrique qu'un petit nombre de raies et qu'elles sont très-faibles. Je dois attribuer à la puissance de mon appareil le grand nombre de raies brillantes dont j'ai constaté la présence, avec une entière certitude, dans le spectre du fer.

Le fer se distingue donc par le grand nombre de raies remarquables qu'il présente dans le spectre solaire. Le magnésium est intéressant par ce fait qu'il présente dans le spectre solaire le groupe le plus apparent des raies de Fraunhofer, c'est-à-dire le vert qui se trouve désigné par *b* et qui se compose de trois fortes raies. D'autres raies obscures du spectre solaire coïncident d'une manière très-nette, mais cependant beaucoup moins remarquables, avec les raies brillantes du chrome et du nickel. On peut donc considérer comme démontrée par là la présence de ces métaux dans l'atmosphère du soleil. D'autre part, grand nombre de métaux paraissent y manquer complétement. Ainsi les spectres de l'argent, du cuivre, du zinc, du plomb, de l'aluminium, du cobalt, de l'antimoine présentent aussi des raies extraordinairement brillantes, mais ne coïncidant avec aucune des raies obscures du spectre solaire, du moins parmi celles qui sont visibles (1).

J'espère pouvoir fournir bientôt à ce sujet des détails plus circonstanciés.

L'adjonction de l'appareil de Ruhmkorff pourra être d'un grand secours même pour l'examen des substances de notre globe par l'analyse spectrale. Beaucoup de combinaisons métalliques qui, par suite de leur trop grande fixité, ne

(1) M. Kirchhoff a continué ses recherches depuis la publication de cette Note, et j'extrais d'une lettre, que m'a adressée le 25 juillet dernier le savant professeur de Heidelberg, le passage suivant : « ..... Le spectre du silicium présente un grand nombre de raies brillantes, mais elles sont malheureusement très-peu intenses; ce qui fait que je n'ai pu en dessiner que deux. Ces deux raies ne correspondent à aucune raie obscure du spectre solaire. » D'après cela, il faudrait aussi ranger le silicium parmi les corps qui n'existent pas dans l'atmosphère du soleil. (L. GRANDEAU).

donnent pas le spectre caractéristique de leur métal dans la flamme seule du gaz, le fournissent dans l'étincelle électrique éclatant entre des électrodes formés de ces combinaisons; il est vrai que dans ce cas le spectre se complique du spectre de l'atmosphère dans laquelle éclate l'étincelle. On ne pourrait, sans un artifice particulier, discerner les raies brillantes dues à la présence du métal de l'électrode du grand nombre de celles qui composent le spectre de l'étincelle elle-même. Cet artifice consiste à faire passer simultanément dans l'appareil les rayons de deux étincelles éclatant entre deux paires d'électrodes, de telle sorte que les rayons de l'une d'elles pénètrent par la partie supérieure de la fente et les rayons de l'autre par la partie inférieure; les deux spectres se verront ainsi l'un au-dessus de l'autre. Si les électrodes des deux étincelles sont pures de toute combinaison métallique, les deux spectres seront identiques; mais si l'on porte sur l'une des paires d'électrodes une combinaison métallique, son spectre apparaîtra avec les raies caractéristiques du métal ajouté; il n'y aura donc plus identité entre les deux spectres, et l'on distinguera facilement les raies qui se sont ajoutées à l'un d'eux, à l'absence de continuité de ces raies dans l'autre spectre. Lorsque l'on a reproduit une fois pour toutes par le dessin ces deux spectres ainsi associés, il est aisé de déterminer quelle est la position qu'occupent les raies des métaux employés. Je me suis assuré que l'on pouvait aussi, à l'aide de cette méthode, déterminer d'une manière sûre et rapide la présence des terres rares, telles que l'yttria, l'erbine, la terbine, etc. L'on doit donc s'attendre qu'avec le secours de l'appareil de Ruhmkorff, on arrivera à appliquer la méthode du spectre à la recherche de *tous* les métaux. J'espère que cette attente sera justifiée par la continuation du travail que M. Bunsen et moi avons entrepris dans le but de rendre cette méthode pratique.